

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ И МЕХАНИЗМОВ ИХ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

*В.И.Орлов, В.И.Никитенко, Р.К.Николаев, И.Н.Кременская,  
Ю.А.Осипьян*

*Институт физики твердого тела, РАН  
142432 Московская обл., Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 7 апреля 1994 г.

Развиты методы избирательного травления для выявления дислокаций и других дефектов в монокристаллах  $C_{60}$ . Исследован характер изменений реальной структуры кристалла, обусловленных его пластической деформацией при микроиндентировании поверхности. Проанализирована кристаллография и особенности процессов дислокационного скольжения и трещинообразования в кристаллах  $C_{60}$ . Описаны эффекты, вызванные выдерживанием образцов на воздухе при различных температурах, в растворителе, а также освещением кристалла видимым светом.

Возможность синтезирования твердых тел на основе фуллерена – новой формы углерода в виде замкнутых сферических молекул, расположенных в узлах кристаллической решетки [1,2], открыла перспективы создания новых материалов с особыми физическими свойствами, которые, в частности, формируют новые классы высокотемпературных сверхпроводников, органических ферромагнетиков, обладают интереснейшими оптическими, электрическими и химическими свойствами.

Однако экспериментальное изучение дислокационной структуры кристаллов фуллеренов, механизмов их пластического деформирования еще практически не начато. К настоящему времени было выполнено всего лишь несколько работ, в которых предприняты попытки изучения макроскопических характеристик пластической деформации кристаллов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [3-5].

В данной статье приведены первые результаты исследований, направленных на разработку метода избирательного травления для выявления дислокаций и других дефектов кристаллической решетки в кристаллах  $C_{60}$ . Из обширного арсенала способов контроля структурного совершенства уже изучавшихся материалов он является наиболее простым и экспрессным, к тому же не разрушающим образец. Развитый метод был использован для изучения изменений реальной структуры монокристаллов гранецентрированного кубического фуллерена  $C_{60}$  под воздействием сосредоточенной нагрузки с целью выяснения основных физических механизмов, ответственных за микропластическую деформацию этого материала.

Монокристаллы  $C_{60}$  выращивались из газовой фазы по методике, описанной в работах [6,7]. В качестве исходного материала применялись мелкокристаллические порошки  $C_{60}$ , полученные по методике [8] с использованием хроматографии на графите. Чистота порошка контролировалась методом масс-спектрологии. Содержание  $C_{60}$  в нем было более 99,9%. Исходный порошок помещался в кварцевую ампулу, которую вакуумировали до давления  $10^{-5}$  торр и нагревали до  $250^\circ\text{C}$ . При динамическом вакууме в течение нескольких часов происходила очистка порошка от органических растворителей. Затем он трижды подвергался вакуумной сублимации.

Очищенный порошок опять помещался в ампулу, которая вакуумировалась до давления  $10^{-6}$  торр и запаивалась. Процесс выращивания проводился в

следующих условиях: температура сублимации –  $500^{\circ}\text{C}$ , температура кристаллизации –  $480^{\circ}\text{C}$ , время роста кристаллов – 8 час. Получались ограненные монокристаллы  $\text{C}_{60}$  с объемом до  $3\text{мм}^3$ .

Кристаллы деформировались методом микроиндентирования, которое осуществлялось с помощью специальной приставки к оптическому микроскопу Neophot-2 при комнатной температуре. Индентором служила алмазная пирамида Виккерса. При вдавливании индентора в поверхность кристалла возникает сложное поле напряжений, в котором наряду со значительными касательными напряжениями существует большая гидростатическая компонента в области под индентором. Это обстоятельство (вместе с довольно резким убыванием напряжений от места приложения нагрузки) способствует тому, что даже в случае чрезвычайно хрупких материалов зарождающиеся трещины критического размера не распространяются на весь образец и не приводят к его катастрофическому разрушению. В этих условиях удается обнаружить проявления всех возможных механизмов пластической деформации (дислокационный скольжением, образованием и движением точечных дефектов, двойникованием, фазовым превращением) и изучать их кристаллографические характеристики [9,10].

Исследования показали, что избирательное травление для выявления дислокаций и других дефектов кристаллической решетки в монокристаллах  $\text{C}_{60}$  может быть осуществлено с использованием термического и химического травления поверхности образца. Достаточно контрастные ямки травления могут быть получены при выдерживании кристаллов на воздухе при температуре  $450^{\circ}\text{C}$  в течение 30–40 мин. Химическое избирательное травление достигается при погружении образца в толуол на 10–15 с.

Вдавливание индентора в поверхность кристаллов, которые хранились на воздухе не более нескольких часов, приводило к формированию отпечатка, вокруг которого при нагрузках до 20 г обнаруживались только линии скольжения. Симметрия их расположения на поверхностях  $\{111\}$  и  $\{100\}$  свидетельствует о том, что они образованы за счет процессов сдвига по плоскостям типа  $\{111\}$ . При малом времени выдержки образцов на воздухе после вскрытия ампулы с выращенными кристаллами индентирование поверхности кристалла не приводило к формированию видимых в микроскоп трещин.

После химического травления вдоль линий скольжения выявлялась не только дислокационная розетка (рис.1), но и несколько радиальных трещин, начинавшихся на отпечатке индентора. При большем увеличении (рис.2) видно, что вдоль плоскости скольжения вытравливаются как ямки травления на отдельно расположенных дислокациях, так и сплошные менее контрастные канавки. Появление этих канавок может быть обусловлено точечными дефектами, образовавшимися и перераспределившимися в процессе движения дислокаций. Аналогичные следы протравливались на монокристаллах кремния за скользящими дислокациями [11]. Никаких признаков участия в пластической деформации фуллерита других механизмов (двойникования и фазовых превращений) не обнаружено.

На рис.1 в левом углу видна линия, которая выявляет дефект, сформировавшийся в процессе роста кристалла и выступающий в роли барьера, тормозившего скольжение дислокаций от отпечатка индентора. Характер травления этого дефекта аналогичен наблюдавшемуся на монокристаллах полупроводников с дефектами упаковки или тонкими двойниковыми прослойками. Видимые на рис.1 трещины вероятнее всего сформировались в процессе индентирования кристалла, но не обнаруживались при металлографическом исследовании. В местах остановки трещины происходила релаксация напряжений за счет обра-

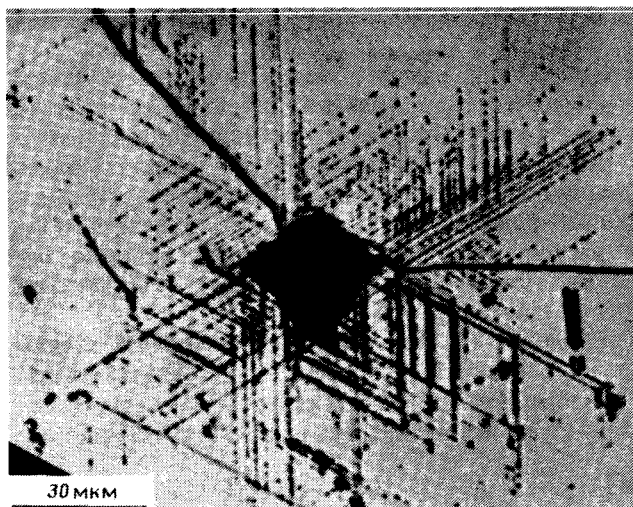


Рис.1. Дислокационная розетка вокруг отпечатка индентора на поверхности  $\{111\}$  свежесращенного монокристалла фуллерена  $C_{60}$ , выявившаяся после избирательного химического травления в толуоле (нагрузка на индентор 10 г, комнатная температура)

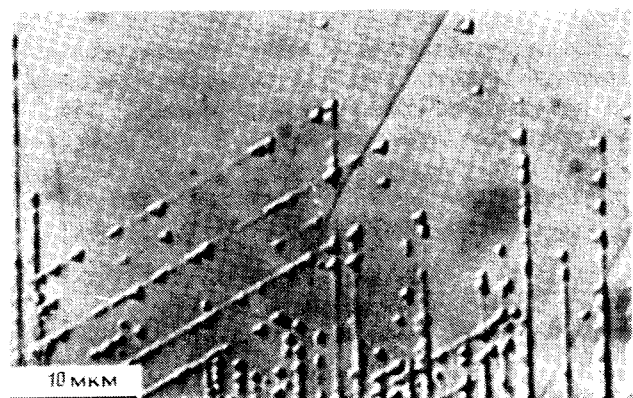


Рис.2. Дислокационные ямки травления и следы скольжения, выгравированные за двигающимися дислокациями

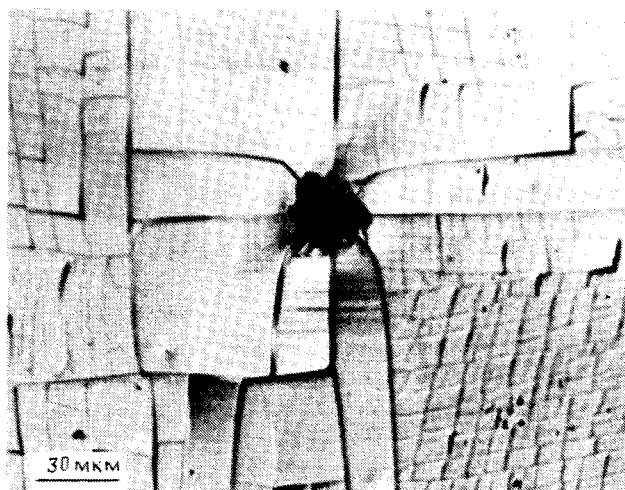


Рис.3. Вид отпечатка индентора на грани  $\{100\}$  монокристалла фуллерена  $C_{60}$ , который длительно хранился на воздухе при комнатной температуре, после 15-минутного отжига при  $450^\circ C$  и освещении видимым светом в течение 1 ч (нагрузка на индентор 5 г, комнатная температура)

зования и движения дислокаций, что видно по характеру расположения следов скольжения около трещин.

Выдерживание кристалла на воздухе приводило к понижению пластичности его приповерхностных слоев. При длительном хранении образца на воздухе поверхность становилась настолько хрупкой, что при вдавливании индентора обнаруживалась лишь система радиальных и тангенциальных трещин, никаких следов пластической деформации скольжением не наблюдалось. Преимущественное направление трещин совпадало с направлением типа  $\langle 110 \rangle$ . Несмотря на довольно сильное растрескивание, кристалл сохранил свою целостность, что свидетельствует о том, что трещины пронизывают лишь тонкий поверхностный слой и не распространяются в глубь образца.

Отжиг кристалла при  $450^\circ\text{C}$  в течение 15 мин на воздухе приводил к формированию линий скольжения вокруг отпечатка, параллельных направлениям  $\langle 110 \rangle$  (рис.3). Во время наблюдения образца в оптический микроскоп, когда он облучался видимым светом примерно в течение 1ч, произошло дальнейшее растрескивание кристалла.

Полученные данные свидетельствуют о том, что высокой пластичностью обладают лишь свежевыращенные монокристаллы. В процессе их хранения на воздухе при освещении видимым светом интенсивно происходит старение приповерхностных слоев кристалла, причина которого по-видимому связана с их окислением.

Таким образом, проведенные исследования показали, что основным механизмом пластической деформации кристаллов фуллерена  $\text{C}_{60}$  является скольжение за счет образования и движения дислокаций. Наиболее вероятно, что как и для всех ГЦК кристаллов, плоскостями скольжения этих дислокаций являются плоскости  $\{111\}$ , а вектор Бюргерса направлен вдоль  $\langle 110 \rangle$ . В этих экспериментах также проявилось охрупчивающее влияние выдержки образцов на воздухе и при их освещении видимым светом.

- 
1. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, and R.F.Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
  2. W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, and D.R.Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
  3. J.Li, S.Komiya, T.Tamura, C.Nagasaki et al., *Physica C* **195**, 205 (1992).
  4. Yu.A.Ossipau, V.S.Bobrov, Yu.S.Grushko et al., *Appl. Phys.* **A56**, 413 (1993).
  5. V.S.Bobrov, R.A.Dilanyan, L.S.Fomenko et al., *Solid State Phenomena* **35&36**, 519 (1994).
  6. R.Z.Meng, D.Ramirez, X.Jang et al., *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3402 (1991).
  7. M.A.Verheijen, H.Meekes, G.Meijer et al., *Chem. Phys. Lett.* **191**, 339 (1992).
  8. I.N.Kremenskaya, M.A.Nudelman, I.G.Shlyamina, and V.I.Shlyamin, *Mendeleev Commun.* **1**, 9 (1993).
  9. V.G.Eremenko and V.I.Nikitenko, *Phys. Stat. Sol.(a)* **14**, 317 (1972).
  10. Ю.С.Боярская, Д.З.Габко, М.С.Кац, *Физика процессов микро-индентирования*. Кишнев, "Штиинца", 1986.
  11. В.Г.Еременко, В.И.Никитенко, Е.Б.Якимов, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 72 (1977).